

複合材料、その硬化体、硬化体と金属箔からなる積層体、および硬化体と金属箔からなる積層板に関する。

本発明の樹脂組成物は、硬化後において優れた耐薬品性、誘電特性、耐熱性を示し、電気絶縁、電子回路、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料等に用いることができる。特に片面、両面、多層プリント基板、フレキシブルプリント基板、セミリジッド基板、放熱特性に優れた基板等として用いることができる。

【従来の技術】

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への傾向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来からフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を材料とする銅張り積層板が用いられていた。これらは各層の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘

電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しき材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をあび銅張り積層板への応用がみられている。

ところが、ポリフェニレンエーテルは、芳香系、あるいはハロゲン系溶媒に対する耐薬品性性が劣っている。

特開昭59-193939号公報には、ポリフェニレンエーテルと、ポリブタジエン樹脂との組み合わせが開示されている。このポリブタジエン樹脂としては、1,2-ポリブタジエン樹脂が使用され、クミル・オキサイド等公知の開始剤を用いることによって硬化が行われている。しかしながらの硬化物の耐薬品性については、同明細書中に説明がなされていない。

耐薬品性を改善した材料として、特開昭62-148512号には、ポリフェニレンエーテル、架橋ポリマおよび架橋性モノマ、ならびに、ラジカル発生剤を配合したものをラジカル架橋させるポリフェニレンエーテル固化物の改質性が開示されて

- ③ 日 本 国 特 許 庁 ( J P )                      ④ 特 許 出 願 公 開  
⑥ 公 開 特 許 公 報 ( A )                      平 4 - 8 8 0 5 4
- | ⑤ Int. Cl.    | ⑥ 特 許 公 報 | ⑦ 特 許 出 願 公 開 |
|---------------|-----------|---------------|
| C 08 L 71/12  | Q L Q L   | Q L Q L       |
| B 32 B 5/18   | 9167-4 J  | 9167-4 J      |
| C 08 K 5/3477 | Q         | 7148-4 F      |
| C 08 L 9/00   | L B R     | 6917-4 J      |
| 25/08         | L E D     | 9166-4 J      |
| 299/02        | M P S     | 6917-4 J      |
- 審査請求 未請求 請求項の数 9 (全 16 頁)
- ⑧ 発明の名称      硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物
- ⑨ 特 願 平 2 - 202489
- ⑩ 出 願 平 2 ( 1990 ) 8 月 1 日
- ⑪ 発 明 者      片 寄      照 雄      神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
- ⑫ 発 明 者      石 井      義 行      神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
- ⑬ 出 願 人      旭化成工業株式会社      大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
- ⑭ 代 理 人      弁 理 士      野 崎      鉄 也
- ⑮ 発明の名称      硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物
- ⑯ 特 願 平 2 - 202489
- ⑰ 出 願 平 2 ( 1990 ) 8 月 1 日
- ⑱ 発 明 者      片 寄      照 雄      神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
- ⑲ 発 明 者      石 井      義 行      神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
- ⑳ 出 願 人      旭化成工業株式会社      大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
- ㉑ 代 理 人      弁 理 士      野 崎      鉄 也

いる。しかしながら、この硬化体においても耐トリクロエチレン性の改善はなお十分であり、最近益々要求特性が厳しくなっている。

【本発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を損うことなく、かつ硬化後において優れた耐薬品性と耐熱性を示す硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上述のような課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、本発明の目的に迫った樹脂組成物を見出し、本発明を完成するに至った。本発明は次に述べる7つの発明より構成される。すなわち本発明の第1は、(a)不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂と (b)トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアマレートと (c)スチレン系熱可塑性樹脂および/またはポリブタジエン樹脂からなることを特徴とす

る硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。

本発明の第2は、上記第1発明の硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、上記第1発明の硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と金属箔からなる積層複合材料を提供する。

本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。

本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属箔からなる積層体を提供する。

本発明の第6は、金属ベース上に上記第4発明の硬化複合材料からなる絶縁層を積層した積層板を提供する。

最後に本発明の第7は、金属ベース上の少なくとも片面に上記第4発明の硬化複合材料からなる絶縁層が積層されており、かつ該絶縁層の少なくとも最裏面に金属箔が積層された金属張り積層板を提供する。



を提供する。

以上の7つの発明について以下に詳しく説明する。

まず本発明の項1および第2である硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とその硬化体について説明する。

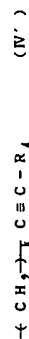
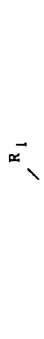
硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(a)成分として用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂とは、ポリフェニレンエーテル類に対して鎖状として炭素・炭素二重結合および/または炭素・炭素三重結合を含む官能基を導入したものを指す。その好適な例としては、例えば次の一般式(1)で表わされるポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(II)のアルキニルハライドおよび/または一般式(IV)のアルキニルラジドの反応生成物からなる樹脂であって、ハライドの反応生成物からなる樹脂であって、



〔式中、mは1～6の整数であり、jは次式(II)で表わされる単位から実質的に構成されるポリフェニレンエーテル類であり、

- 7 -

Xおよび/またはY、下記アルケニル基および/またはアルキニル基がそれぞれ共有的にポリフェニレンエーテル樹脂に結合している樹脂を挙げることができ、



一般式(1)のポリフェニレンエーテル樹脂について説明すると、Qの代表的な例としては、次の4種の一般式で表わされる化合物群が挙げられる。

(以下余白)

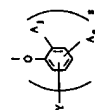
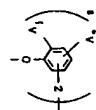
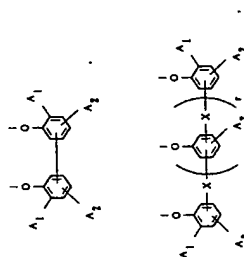
- 9 -

〔式中、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表わし、Xは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わし、Yは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、カルボニル基を表わし、A<sub>2</sub>とY、A<sub>2</sub>とZの結合位置はすべてフェニル性水素基のオルト位およびパラ位を示し、rは0～4、sは2～6の整数を表わす。〕

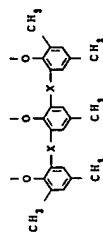
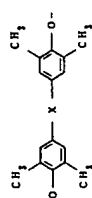
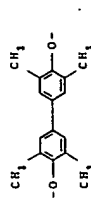
具体例として、

(以下余白)

- 8 -



- 10 -



- 12 -

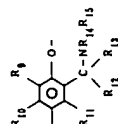
一般式(1)中のJで表わされるポリフェニレンエーテル類中には、該ポリフェニレンエーテル樹脂の耐熱性、熱安定性を低下させない限りおいて以下に述べる単位または末端基のうち、または二種以上が含まれていてもよい。

1) 次の一般式で表わされる単位であって(II)以外のもの、



(式中、R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。)

1) 次の一般式で表わされる単位、

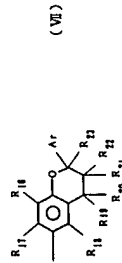


等がある。

- 13 -

(式中、 $R_9 \sim R_{15}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わし、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ が同時に水素であることはない。)

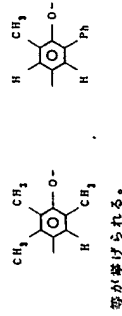
iii) 次の一般式で表わされる末端基、



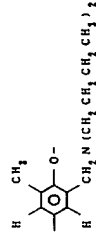
(式中、 $R_{16} \sim R_{20}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わし、 $R_{21} \sim R_{25}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基を表わし、 $A_1$ はアリール基、置換アリール基を表わす。)

iv) 上記式(II)および一般式(V)～(VII)の単位または末端基に対し、スチレン、メタクリル

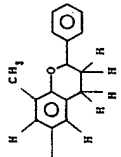
酸メチルなどの不飽和結合を持つ重合性モノマーをグラフト重合させて得られる単位または末端基。一般式(V)の単位の例としては、



一般式(VI)の単位の例としては、



一般式(VII)の末端基の例としては、



等が挙げられる。

次に一般式(III)のアルケニルハラライドの具体的な例を挙げると、アリルクロライド、アリルブロマイド、アリルアイオダイド、4-プロモ-1-ブテン、トランス-およびノボ-1-プロモ-2-ブテン、トランス-およびノボ-1-クロ-2-クロ-2-ブテン、1-クロ-2-メチル-2-プロペン、5-プロモ-1-ペンテン、4-プロモ-2-メチル-2-ブテン、6-プロモ-1-ヘキセン、5-プロモ-2-メチル-2-ペンテン等がある。

一般式(IV)のアルケニルハラライドの具体的な例を挙げるとプロパルギルクロライド、プロパルギルブロマイド、プロパルギルアイオダイド、4-プロモ-1-ブチン、4-プロモ-2-ブチン、5-プロモ-1-ペンチン、5-プロモ-2-ペンチン、1-ヨード-2-ペンチン、1-ヨード-3-ヘキシン、6-プロモ-1-ヘキシン等がある。

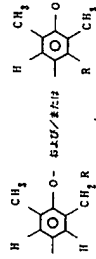
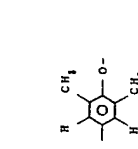
これらのアルケニルハラライドおよびアルキニル

ハラライドは、一種のみあるいは二種以上をあわせて用いることができる。

本発明の(a)成分に用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂は、例えば特開昭64-69628号、同64-69629号、特開平1-113425号、同1-113426号、特開平1-52041号、同1-52703号に開示された方法に従い、一般式(I)のポリフェニレンエーテル樹脂を有機金属でメタリ化し、続いてアルケニルハラライド(III)で置換反応し、またはアルキニルハラライド(IV)で置換反応することにより製造することができる。

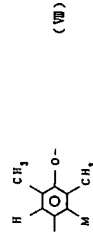
本方法に従って製造されるポリフェニレンエーテル樹脂は、少なくとも次の2種ないし3種の構造で表わされる単位より構成される。

(以下余白)



(式中、Rは前記アルケニル基(III')および/またはアルキニル基(IV')を表わす。)

さらには上記の他、次の単位を含むこともある。



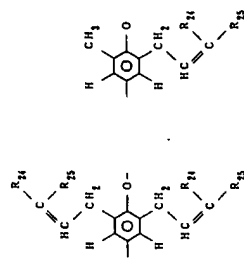
(式中、Mはハロゲンを表わす。)

上記一般式(IV)に由来するハロゲンの含量は、ポリフェニレンエーテル樹脂を乾燥として0以上30重量%以下の範囲であり、より好ましくは0

以上20重量%以下の範囲である。本発明に用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂中には、必ずしもハロゲンが含まれる必要はない。しかしながらハロゲンが特に塩素、臭素である場合には、本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に難燃性を付与できるという効果がある。難燃性を付与する場合好ましいハロゲンの含量は1重量%以上である。しかし30重量%を超えるとポリフェニレンエーテル樹脂自体の熱安定性が低下するので好ましくない。

上記の方法で得られる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例として以下に述べる樹脂とアリルプロマイド、アリルクロライド、プロパルギルプロマイド、プロパルギルクロライドの反応生成物からなる樹脂を挙げることができる。

2,6-ジメチルフェニールの単重重合で得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のポリスチレングラフト共重合体



(式中、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ は各々独立に水素、アルキル基、フェニル基を表わす。)

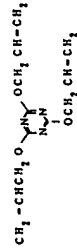
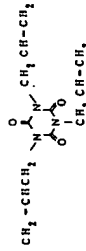
具体的な例としては、米国特許第3422082号に開示されているような2-アリル-6-メチルフェニールと、2,6-ジメチルフェニールの共重合体、米国特許第3281393号に開示されているような2,6-ジアリル-4-プロモフェニール、2,6-ジメチル-4-プロモフェニールの共重合体、特開昭63-47733号に開示されているような2,6-ジブレンニルフェニールと2,6-ジメチル

フェニールの共重合体、同じく 2,6-ビス(2-ブチニル)フェニールと 2,6-ジメチルフェニールの共重合体、同じく 2,8-ジシナミルフェニールと 2,8-ジメチルフェニールの共重合体、同じく 2,8-ジメチルフェニールと 2,6-ジメチルフェニールの単換重合体、同じく 2-ブチニル-6-メチルフェニールの共重合体、同じく 2-シナミル-6-メチルフェニールの共重合体、同じく 2-シナミル-6-メチルフェニールの共重合体、同じく 2-シナミル-6-メチルフェニールの共重合体等が挙げられる。

また米国特許第 483712 号に開示されたポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の 2,6 位のメチル基をビニル基に変換して得られる樹脂、同じくポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のフェニル基の 3,5 位にビニル基

- 23 -

組成物の (b) 成分として用いられるトリアリルイソシアレートおよび/またはトリアリルシアレートとは、それぞれ次の構造式で表される 3 官能性モノマーである。



本発明を実施する上においては、トリアリルイソシアレートおよびトリアリルシアレートはそれぞれ単独で用いられるだけでなく、両者を任意の割合で混合して使用することが可能である。

本発明において、トリアリルイソシアレートおよびトリアリルシアレートは、可塑剤ならびに架橋剤としての効果を発揮する。すなわち、プレス時の樹脂流れの向上と架橋密度の向上をも

- 25 -

を導入して得られる樹脂も本発明に用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例の一つである。

本発明において用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の不飽和基の含量の範囲は、次式の定義に従った場合 0.1 モル%以上 100 モル%以下、より好ましくは 0.5 モル%以上 50 モル%以下が好適である。

$$\frac{\text{不飽和基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100 \quad (\text{モル}\%)$$

不飽和基の含量が 0.1 モル%を下まわると硬化後の耐薬品性の改善が不十分となるので好ましくない。逆に 100 モル%を越えると硬化後において非常に脆くなるので好ましくない。

また本発明において用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の分子重については、30℃、0.5 g/dl のクロロホルム溶液で測定した粘度数  $\eta_{sp}/C$  が 0.1-1.0 の範囲にあるものが良好に使用できる。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂

- 24 -

たらず。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の (c) 成分として用いられるスチレン系熱可塑性樹脂とは、特に限定されるわけではないが、公知のものが一種のみもしくは二種以上組み合わせて用いられる。代表的な例としてはスチレン、ブタジエンプロックポリマー、スチレン、イソブレンプロックポリマー等が挙げられる。ブロック状態としては、例えば、A B, A B A, A B A B (例えば、A はポリスチレン、B はポリブタジエンまたはポリイソブレン) 等が挙げられる。

また本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の (c) 成分として用いられるポリブタジエン樹脂とは、特に限定されるわけではないが、公知のものが一種のみもしくは二種以上組み合わせて用いられる。代表的な例としては、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン等が挙げられる。またポリブタジエンの分子重末端もしくは側鎖に官能基を有するものを用いることも可能で

- 26 -

ある。官能基の代表的な例としては、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、ウレタン基、アクリル基、メタクリル基、不飽和炭水化合物基等が挙げられる。

以上の原料を配合する割合は、特に限定されないが、(a) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b) トリアリルイソシアレートおよび/またはトリアリルシアレート、(c) スチレン系熱可塑性樹脂および/またはポリブタジエン樹脂からなる硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物であって、(a) 成分と (b) 成分の和 100 重量部を基準として (a) 成分が 98-40 重量部、(b) 成分が 2-60 重量部である。

(b) 成分が 2 重量部未満では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に 60 重量部を越えると導電特性、発熱性、吸湿特性が低下し、また硬化後において非常に脆い材料となるので好ましくない。

また (c) 成分の配合割合は、(a)~(c) 成分の和 100 重量部を基準として、スチレン系熱可塑性

- 27 -

適した組成は、特に限定するものではないが、(a) 成分と (b) 成分の和 100 重量部を基準として (a) 成分が 98-50 重量部、(b) 成分が 2-50 重量部の範囲であり、かつ (a)~(c) 成分の和 100 重量部を基準として、スチレン系熱可塑性樹脂は、10-90 重量部であり、ポリブタジエン樹脂は、20 重量部以下である。(b) 成分が上記の範囲未満では、耐薬品性が不十分であり好ましくない。逆に上記の範囲を越えるとフィルムが脆くなったり、べたつきが生じて取り扱い性に劣るため好ましくない。

本発明の樹脂組成物は、後述するように加熱等の手段により架橋反応を起こして硬化するが、その際の温度を低くしたり架橋反応を促進する目的でラジカル開始剤を含有させて使用することができ、

ラジカル開始剤としては、通常の過酸化物が使用できる。

本発明の樹脂組成物は、上記のラジカル開始剤の他にその用途に応じて所望の性能を付与する日

- 29 -

樹脂が 10-90 重量部であることが好ましい。スチレン系熱可塑性樹脂が、10 重量部未満であること、耐衝撃性等の特性が悪くなり、90 重量部を越えると耐熱性、耐薬品性が悪くなる。またポリブタジエン樹脂が 20 重量部を越えると表面のべたつきを生じたりする。

上記の (a)~(c) の 3 つの成分を混合する割合としては、三者を樹脂中に均一に溶解または分散させる溶媒混合法、あるいは押し出し機等により加熱して行う溶融ブレンド法等が利用できる。溶媒混合に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒が単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いられる。

本発明の樹脂組成物は、特に限定するものではないが、フィルム状として良好に使用することができる。その製造方法としては、例えば通常の押出成形法(キャストイング法)等が利用でき、製品の以のものが製造できる。フィルムの製造に

- 28 -

的に本来の性質を損ねない範囲の量の充填材や溶剤を配合して用いることができる。充填材は樹脂状であっても粉末状であってもよく、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維、ポロン繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、ラック、シリカ、アルミナ、タルク、窒素、ガラス繊維、ガラス中空球などを挙げることができる。添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤などが挙げられる。また難燃性の一例の向上を図る目的でフェニレンエーテルをはじめとする熱可塑性樹脂あるいは他の熱硬化性樹脂を一種または二種以上配合することも可能である。

本発明の第 2 の硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、以上に述べた硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を硬化することにより得られるものである。硬化の方法は任意であり、

- 30 -

熱、光、電子線等による方法を採用することができ、加熱により硬化を行う場合その温度は、ラジカル開始剤の有無やその種類によっても異なるが、100～350℃、より好ましくは150～300℃の範囲で選ばれる。また時間は1分～5時間程度、より好ましくは1分～3時間である。

得られた硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、溶剤収収率法、熱分解スクロマトグラフィー等の方法を用いて樹脂組成を解析することができる。

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、特に限定するものではないが、フィルム状として良好に使用することができる。

またこの硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、第4発明として後述する硬化複合材料と同様、金属板および/または金属板と張り合せて用いることができる。

次に本発明の第3および第4である硬化性複合材料とその硬化体について説明する。

- 31 -

寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90質量%より多くなると複合材料の誘電特性や機械性が劣り好ましくない。

本発明の複合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接合性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤等一般のものが使用できる。

本発明の複合材料を製造する方法としては、例えば本発明第1の項で説明した(a)～(c)成分と、必要に応じて他の成分を前述のハロゲン系、芳香族系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法が挙げられる。

含浸は浸漬（ディッピング）、熱布等によって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの熱組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希

本発明の硬化性複合材料は、本発明の第1として上で説明した硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材より構成される。本発明に用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布またはガラス不織布；セラミック繊維、アスベスト布、金属繊維布およびその他の合成もしくは天然の無機繊維布；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維などの合成繊維から得られる繊維または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙；ガラス繊維紙などの天然セルローズ系布などが、それぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

本発明の硬化性複合材料における基材の占める割合は、硬化性複合材料100重量部を基準として5～90重量部、より好ましくは10～80重量部、さらに好ましくは20～70重量部の範囲である。基材が5重量部より少なくなると複合材料の硬化後の

- 32 -

型とすると樹脂組成および樹脂量に調整することが可能である。

本発明第4の硬化複合材料は、このようにして得た硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化することによって得られるものである。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下で各層間を接合せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得ることができる。また一度接着硬化させた硬化複合材料と硬化性複合材料を組み合わせて新たな層構成の硬化複合材料を得ることも可能である。

樹脂成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ樹脂成形して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で硬化することによって硬化させることができる。

成形および硬化は、温度100～350℃、圧力0.1～1000kg/cm<sup>2</sup>、時間1分～5時間の範囲、よ

- 34 -

り好ましくは、温度150～300℃、圧力1～500kg/cm<sup>2</sup>、時間1分～3時間の範囲で行うことができる。

最後に本発明の第5、第6、および第7である樹脂体、樹脂板、金属板、金属張り樹脂板について説明する。

本発明の樹脂体とは、本発明の第4として上で説明した硬化複合材料と金属箔より構成されるものである。また樹脂板とは、同じく硬化複合材料と金属箔より構成されるものであり、金属張り樹脂板とは、硬化複合材料、金属箔、および金属箔より構成されるものである。

ここで用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5～200μm、より好ましくは5～100μmの範囲である。

また金属板としては、例えば鉄板、アルミニウム板、ケイ素鋼板、ステンレス板等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、0.2mm～10mm、より好ましくは0.2mm～5mmの範囲である。金属

- 35 -

しその片面または両面に硬化性複合材料を介して金属箔が積層される。この際金属箔は最基層として用いられるが、最基層以外に中間層として用いてもよい。

上記の他、樹脂と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。

金属箔および金属板の接合には接合剤を用いることもできる。接合剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

上記の樹脂成形と硬化は、本発明第4と同様の条件で行うことができる。

(実施例)

以下、本発明を一明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

以下の実施例には各成分として次のようなものを用いた。

スチレン系熱可塑性樹脂：

- 37 -

板は使用に先立ち、その接合性を改善するため乾燥処理や研削布によるサンディング、湿式ブラスト、乾式ブラスト等の機械的研削を行い、さらに脱脂処理、アルマイト処理、化成皮膜処理等を実施して用いることができる。アルミニウム板では、水酸化ナトリウムでエッチングするものが好ましいが、特にこの方法に限定されない。

本発明の樹脂体、樹脂板、および金属張り樹脂板を製造する方法としては、例えば本発明第3として上で説明した硬化性複合材料と、金属箔および/または金属板を目的に応じた層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接合せしめると同時に熱硬化させる方法とすることができる。

例えば樹脂体においては、硬化性複合材料と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箔は金属板としても中間層としても用いることができる。

樹脂板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料が積層される。

金属張り樹脂板においては、金属板をベースとし

- 36 -

・スチレンブタジエンコポリマ

旭化成 ソルブレント T406

ブタジエン樹脂：

日本ゼオン Nipol DR 1220

日本曹達 NISSO B-1000

・開始剤：

2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ (1 - ブチルパーオキシ) ヘキシン - 3 (日本油脂 パーヘキシン 25B)

・硬化剤：

・デカプロモジフェニルオルオキサライド

旭硝子 AFR - 1021

・硬化剤：

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (日本精鉱 PA T01-H)

ガラスクロス：

E ガラス製、目付48g/m<sup>2</sup>または105g/m<sup>2</sup>

D ガラス製、目付87g/m<sup>2</sup>

実施例 1～3

不飽和系を含むポリフェニレンエーテル樹脂の合成

- 38 -



## 硬化性複合材料

### 实施例 4~11

合成 不飽和炭を含むポリフェニレンエーテル樹脂の

実施例 4～7 および 9 では、実施例 1～3 で用いたものと同じポリマーを用いた。

実施例 8 では、同様の方法で平均置換率 28%,  
 $SP/C = 0.50$  のアリル基置換ポリフェニレン  
 ーテルを合成した。

実施例10では、実施例1〜3で合成したアリル  
置換ポリフェニレンエーテルを、特開昭64-  
8828号に開示された公知の方法に従って平均置  
換率14%、 $\eta_{sp}/C = 0.58$ のプロパルギル誘導体  
に置換して用いた。

実験例11では、2,2'-ビス(3,5'-ジメチル-  
ヒドロキシフェニル)プロパンの共存下に  
6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た2  
機能性ポリフェニレンエーテル( $\eta_{sp}/C=0.40$ )  
を用い、特開平1-113428号に開示された公知の方  
法に従って13%-チタニウム塩を添加して用いた。平  
行実験では10%、 $\eta_{sp}/C$ は0.38であった。

方法で測定し、表3に示した通りの良好な結果を得た。

- ・耐トリクロロエチレン性  
銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、ト  
リクロロエチレン中で5分間煮沸し、外觀の変化  
を肉眼により観察した。  
・誘電率、誘電正接  
1 MHz で測定を行った。  
・ハンダ耐熱性  
銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、  
0℃のハンダ浴中に120秒間浸すか、外觀の変  
化を肉眼により観察した。  
・銅箔引き剥し強さ  
積層体から幅20mm、長さ100mmの試験片を切り  
出し、銅箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた  
し、面に対して垂直なる方向に50mm/分の速さ  
で試験機にて銅箔を引き剥し、その時の応力を引張り  
強度に測定し、その応力の最低値を示した。  
・熱膨性  
銅箔を除去した積層体から長さ127mm、幅12.7

鋼材を除去了たは層体から長さ127mm、幅12.7

2. 美

不飽和基が導入されたポリ フェニレン-エーテル樹脂 (置換基 置換率)	T A I CまたはT A C*		置換基 (置換率)	重畳%	種類	基材
	フェニレン-エーテル樹脂	置換基 (置換率)				
実施例4	55	40	40	55	40	50
実施例5	55	40	40	55	40	50
実施例6	55	40	40	55	40	50
実施例7	55	40	40	55	40	50
実施例8	55	40	40	55	40	50
実施例9	55	40	40	55	40	50
実施例10	55	40	40	55	40	50
実施例11	55	40	40	55	40	50
比較例3	55	40	40	55	40	50
比較例4	55	40	40	55	40	50

•) LAIC: F070067978L=F, FAC: F070067978L=F

実施例 12

【発明の効果】

研磨、脱脂、エッチング処理を施した厚さ 1.0mm のアルミニウム板上に実施例 9 で得られた硬化性複合材料 3 枚を積層し、220℃、30分、40kg/cm<sup>2</sup> の条件でプレス成形して積層板を作製した。

この積層板の熱抵抗は 25℃/W であり、アルミニウム板を使用しない場合 (61℃/W) に比べて熱放散性に優れたものであった。

熱抵抗は、35mm×50mm のサンプル上に回路を形成し、100Ω のチップ抵抗をハンダ付けし、電圧印加後の温度上昇を測定することにより行った。

実施例 13

研磨、脱脂、エッチング処理を施した厚さ 1.0mm のアルミニウム板上に実施例 5 で得られた硬化性複合材料 3 枚と厚さ 35μm の銅箔を積層し、220℃、30分、40kg/cm<sup>2</sup> の条件でプレス成形して金属張り積層板を作製した。

この金属張り積層板の熱抵抗を実施例 11 と同様の方法で測定したところ 24℃/W であり、熱放散性に優れたものであった。

a) ○ 外観は良好であった。  
× 表面が白化し、ガラスクロス露出が認められた。

硬化条件	温度時間 (hr)	耐トリクロエレン性 <sup>a)</sup>	誘電率	誘電正接	ハンダ耐熱性 <sup>b)</sup>	熱膨張率 <sup>c)</sup> (ppm/℃)	熱抵抗 (℃/W)	熱放散性 (W/℃)
実施例 4	180 2	○	2.9	0.002	○	1.9	1.7	V-O
実施例 5	190 1.5	○	2.9	0.003	○	1.4	1.4	V-O
実施例 6	180 2	○	3.0	0.003	○	1.8	1.8	V-O
実施例 7	180 2	○	3.0	0.002	○	1.5	1.5	V-O
実施例 8	180 2	○	2.8	0.002	○	1.8	1.8	V-O
実施例 9	220 0.5	○	2.7	0.003	○	1.3	1.3	V-O
実施例 10	220 0.5	○	2.9	0.003	○	1.3	1.3	V-O
実施例 11	220 0.5	○	2.9	0.002	○	1.5	1.5	V-O
比較例 3	180 2	×	3.0	0.003	○	1.9	1.9	V-O
比較例 4	180 2	×	2.8	0.002	○	1.7	1.7	V-O

表 3

に用いられる。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁護士 野崎 誠也